Über das Verhalten organischer Säuren bei der Elektrolyse in Pyridin- und Formamidlösungen.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Erich Stahl
aus Ortenburg.

Referent:
Prof. Dr. Johann Hofer

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der Annahme der Dissertation: 17. Dezember 1912.

Die vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Für die Anregung dazu und die jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung bin ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Hofer zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Hermann Blanke's Buchdruckerei und Verlag
Berlin C. 54, Kleine Rosenthalerstrasse 9.

Inhalt.

Einleitung 5
Experimenteller Teil:
I. Anordnung der Versuche 10
II. Elektrolysen von Essigsäure-Pyridinlösungen 12
III. Elektrolysen von Ameisensäure-Pyridinlösungen 24
IV. Elektrolysen von Propionsäure-Pyridinlösungen 28
V. Elektrolysen von Milchsäure-Pyridinlösungen 32
VI. Elektrolysen von Bernsteinsäure-Pyridinlösungen 37
VII. Elektrolysen von Substitutionsprodukten und Salzen organischer Säuren in Pyridinlösungen 40
VIII. Elektrolysen von Lösungen in Formamid 42
Zusammenfassung 48

Einleitung.

Seit Kolbe (A. 69.279) im Jahre 1849 feststellte, dass bei der Elektrolyse fettsaurer Salze in wässeriger Lösung an der Anode neben Kohlensäureabspaltung eine Synthese gesättigter Kohlenwasserstoffe eintritt, während an der Kathode Wasserstoff frei wird, ist dies Ergebnis durch zahlreiche Arbeiten nachgeprüft worden. Dabei gelang es, eine ganze Reihe von Nebenprodukten zu isolieren, die nur durch sekundäre Reaktionen der elektrolytisch abgeschiedenen Molekülgruppen mit oder ohne Beteiligung des Lösungsmittels entstanden sein konnten. Durch ihr Auftreten werden die oft sehr bedeutenden Abweichungen von dem einfachen theoretischen Verhältnisse bedingt, in dem die Volumina der entwickelten Gase zueinander stehen sollen. Die Theorie fordert nämlich, dass — unangreifbare Elektroden vorausgesetzt — jedem Volumen Wasserstoff an der Kathode entsprechend je zwei Volumina Kohlensäure und ein Volumen gesättigter Kohlenwasserstoff an der Anode frei werden, wenigstens solange der letztere gasförmig ist.

So bemerkte schon Kolbe (A. 69.279; Journ. f. pr. Chem. N. F. 4.46) bei der Elektrolyse einer konzentrierten wässerigen Lösung von essigsaurem Kalium das Auftreter von freiem Sauerstoff, Methylazetat, Methylformiat, Methylcarbonat und Aethylen. Dazu kam durch Bourgoin (Compt. rend. 65.998) Kohlenoxyd und durch Hofer und Moest (A. 323.284) der Methylalkohol. Das Auftreten dieser Nebenprodukte ist in hohem Grade von den Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, abhängig, so dass auch in späteren Arbeiten nicht immer alle der oben genannten Körper erhalten wurden. So ist es erklärlich, dass

die Bildung des Aethylens von Murray (Journ. Chem. Soc. London 61. 10) energisch bestritten wird, obwohl es später Petersen (Z. f. phys. Chem. 33. 99) sicher nachgewiesen hat.

Um den Verlauf der verschiedenen Reaktionen genauer kennen zu lernen, lag es nahe, zunächst die äusseren Versuchsbedingungen zu variieren und festzustellen, wie weit sich dadurch die Resultate qualitativ beeinflussen lassen. Kolbe (A. 69. 279) und Murray fanden, dass bei hoher Konzentration der Lösung angenähert die theoretische Menge des gesättigten Kohlenwasserstoffes gebildet wird, bei grosser Verdünnung aber dieser vollständig verschwindet. Dieselbe Wirkung haben nach Murray Abnahme der Stromstärke und Zunahme der Anodenoberfläche; Aenderungen der Temperatur beeinflussen nur die sekundären Reaktionen. Ausserdem ist das Resultat auch noch von der Art des fettsauren Salzes, der sauren oder alkalischen Reaktion der Lösung (Bourgoin, Compt. rend. 65. 892), dem Material der Elektroden (Förster u. Piquet, Z. f. El. Chem. 10. 729) und der Anwesenheit fremder Salze (Hofer und Moest, A. 323. 284) abhängig. Alle diese Aenderungen betreffen natürlich nur die anodischen Prozesse. Die Abscheidung des Kations ist wenigstens bei der Elektrolyse der gewöhnlichen fettsauren Salze in wässeriger Lösung ohne Einfluss auf den Verlauf der Reaktionen.

Zur Erklärung dieser Tatsachen wurden von verschiedenen Forschern Theorien aufgestellt, die sich aber nur auf wässerige Lösungen beziehen und sich vor allem dadurch unterscheiden, dass die einen eine Mitwirkung des Wassers annehmen, während die anderen alle Vorgänge nur durch Wechselwirkung der entladenen Anionen zu erklären suchen. Die älteste Theorie ist diejenige von Kolbe. Er vertrat die Ansicht, es fände zunächst eine elektrolytische Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff statt und der letztere wirke oxydierend auf die Säure nach der Formel:

$$2\,C_n\,H_{2n+1}\,.\,C\,O\,O\,H + O = (C_n\,H_{2n+1})_2 + 2\,C\,O_2 + H_2\,O.$$

Die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe erklärte er als eine Oxydation von Aethan oder seinen Homologen:

$$C_n H_{2n+2} + O = C_n H_{2n} + H_2 O.$$

Dasselbe Prinzip der teilweisen oder vollständigen Oxydation der Säure durch freien Sauerstoff liegt den Theorien von Kekulé (A. 131. 79), Bourgoin (Compt. rend. 65. 892) und Bunge (B. B. 9. 1598) zugrunde. Der dazu nötige Sauerstoff entsteht nach ihrer Meinung entweder bei der Regeneration von Säure aus Anion und Wasser:

$$2\ RCO^{\ominus}O + H_2O = 2\ RCOOH + O$$

oder durch Anhydridbildung:

$$2\ RCO^{\ominus}O = \begin{matrix} RCO \\ RCO \end{matrix}\!\!>\!\!O + O \text{ (Bourgoin).}$$

Bei Aufstellung der neueren Theorien, die vor allem von Hamonet (Compt. rend. 123. 252) und Murray vertreten werden, ist wie schon erwähnt eine Beteiligung des Wassers nicht mehr in Betracht gezogen worden. Alle sekundären Produkte sollen durch Abspaltung oder Oxydation aus den entladenen Anionen entstehen und der dazu nötige Sauerstoff beim Zusammentritt zweier Anionen zu Anhydrid frei werden. (Löb. Z. f. El. Chem. 3. 43; Schall, Z. f. El. Chem. 3. 83).

Eine experimentelle Entscheidung, welcher von diesen Theorien der Vorzug zu geben sei, war nur durch Ausschluss oder Aenderung des Lösungsmittels zu erbringen.

Der Versuch von Lapschin und Tichanowitsch, wasserfreien Eisessig mit Hilfe des Stroms von 900 hintereinander geschalteten Bunsenelementen zu elektrolysieren, hatte infolge des enormen Widerstandes, den der Elektrolyt dem Durchgang des Stroms entgegensetzt, eine rein pyrogene Zersetzung zur Folge. Auch Lassar-Cohn (A. 251. 357) kam bei der Elektrolyse geschmolzenen Kaliumazetats zu so abweichenden Resultaten, dass er es nicht für möglich hält, daraus Rückschlüsse auf den Verlauf der Zerlegung in wässeriger Lösung zu ziehen. Habermann (Monatsh. f. Chem. 7. 529) benützte als Lösungsmittel den Aethylalkohol und seine Homologen. Da er aber ohne

Trennung der Pole arbeitete, traten ganz neue und abweichende Reaktionen ein, so dass auch seine Versuche keine Aufklärung brachten. Mehr Erfolg hatte Antonow, über dessen Arbeit aber nur zwei sehr kurze und ungenügende Referate in deutscher Sprache erschienen sind (Z. f. angew. Chem. 17. 423 und Phys. Chem. Zentralblatt 1905. 438) und Hopfgartner (Monatsh. f. Chem. 32. 523). Beide lösten das zu elektrolysierende fettsaure Salz in der ihm zugrunde liegenden wasserfreien Säure. Hopfgartner kam dabei zu folgendem Endresultat: „Die Elektrolyse wässriger angesäuerter und wasserfreier fettsaurer Lösungen führt zu qualitativ gleichen nur ihrem Mengenverhältnis nach verschiedenen Produkten. Aenderungen der Konzentration, Stromdichte und Temperatur wirken im gleichen Sinne auf beide Vorgänge. Darum lässt sich wohl folgern, dass in beiden Fällen auch gleichartige Reaktionen stattfinden. Da bei der Elektrolyse in Fettsäure Wasser und Hydroxylionen fehlen, können wir wie schon Hamomet nur Wechselwirkung zwischen entladenen Säureanionen annehmen."

Auch in der vorliegenden Arbeit wurde von dem Gedanken ausgegangen, durch Wahl eines möglichst indifferenten Lösungsmittels eine einwandfreie Erklärung für die bei der Elektrolyse von organischen Säuren sich abspielenden Vorgänge zu gewinnen. Als solches schien zunächst Formamid als am geeignetsten. Sein grosses Lösungsvermögen gegenüber einer Reihe von organischen Säuren und Salzen wird bereits von Walden (Z. f. phys. Chem. 54 179) erwähnt. Dazu kommt eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante (84), welche noch grösser als die des reinen Wassers ist, so dass nach der Nernst-Thomsonschen Regel auch eine kräftige dissozierende Wirkung zu erwarten war. Bei der Ausführung der Elektrolyse zeigte sich aber, dass schon reines Formamid von konstantem Siedepunkt ohne Zusatz von Säure durch den elektrischen Strom zerlegt wird. Die dabei auftretenden Erscheinungen werden später noch näher besprochen werden. Von seiner Ver-

wendung als Lösungsmittel musste aber Abstand genommen werden.

An seiner Stelle wurde Pyridin gewählt, von dem bekannt ist, dass es mit Säuren leicht lockere Verbindungen salzartigen Charakters zu bilden vermag, die sich ihrerseits in einem Ueberschuss von Pyridin lösen. Seine Eigenleitfähigkeit ist nur wenig grösser als die des Wassers und beträgt $0{,}96 \cdot 10^{-6}$ (Carrara u. Levi, Gaz. chim. ital. 32 II 42), so dass eine merkliche Zersetzung durch den elektrischen Strom nicht stattfindet. Die Dielektrizitätskonstante ist nach Ladenburg (Zeitschr. f. El. Chem. 7. 816) allerdings nur 12,56; doch zeigen die angestellten Versuche, dass sich trotzdem mit seiner Hilfe die Leitfähigkeit der ausserordentlich wenig dissoziierten wasserfreien organischen Säuren so weit erhöhen liess, als nötig war, um die Elektrolysen wenn auch nur mit schwachen Strömen durchführen zu können.

Experimenteller Teil.

I. Anordnung der Versuche:

Das zur Verwendung kommende Material war Pyridin I von Kahlbaum. Es wurde längere Zeit über Aetz-Kali getrocknet und vor dem Gebrauch die nötige Menge bei 113° unter einem Druck von 710 mm frisch destilliert.

Im allgemeinen wurden die Elektrolysen ohne Trennung des Anoden- vom Kathoden-Raum ausgeführt, was um so mehr anging, als neue Reaktionen dadurch nicht hervorgerufen wurden. Ausserdem hatte es den Vorteil, dass so die zur Elektrolyse nötige Spannung wesentlich niedriger gewählt werden konnte. Der elektrolytische Apparat bestand aus einem Glaszylinder von ungefähr 75 ccm Fassungsvermögen, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Zwei der Bohrungen trugen je ein T-Tohr, durch deren lange Schenkel mittels Platindrahtes der Strom zu den Elektroden geführt wurde. Das Querstück des einen diente als Gasableitungsrohr, wurde aber, um bei kurzen Unterbrechungen das Eindrinken von Luft zu verhindern, durch ein Quecksilberventil verschlossen. Wie später näher ausgeführt werden wird, war die Gasentwicklung infolge der schwachen Ströme in allen Fällen sehr gering, so dass es jedesmal geraume Zeit dauerte, bis alle Luft aus dem Apparat verdrängt war. Das Querstück des anderen T-Rohres wurde für gewöhnlich geschlossen gehalten und nur bei Unterbrechung der Elektrolyse zum Ausgleich des infolge der Abkühlung entstehenden Unterdruckes geöffnet. Die dabei eintretende Luft wurde über Chlorcalcium getrocknet. Die dritte Bohrung war für ein Thermometer bestimmt.

Nach einiger Zeit zeigte sich, dass der Gummistopfen, besonders bei höherer Temperatur dem Pyridin gegenüber nicht widerstandsfähig genug war, weshalb er durch eine luftdicht schliessende eingeschliffene Glaskuppe ersetzt wurde. Auch konnte von der direkten Einbringung des Thermometers in den Elektrolyten Abstand genommen und nur die Temperatur des Wasserbades gemessen werden, da sich herausgestellt hatte, dass die beiden nur wenig voneinander verschieden waren. Als Elektroden dienten zwei gleich grosse blanke Platinbleche von ungefähr 16 qcm einseitiger Oberfläche, die sich in einem Abstand von ca. 1 cm gegenüberstanden. In einigen Fällen erwies es sich als notwendig, Parallelversuche mit getrennten Elektrodenräumen auszuführen. Dabei war es vor allem nötig, eine geeignete Versuchsanordnung zu treffen. Das Nächstliegende war, die eine der Elektroden in eine luftdicht schliessende, mit einem Gasableitungsrohr versehene Tonzelle einzuschliessen. Doch musste diese, um in dem Elektrolysiergefäss Platz zu finden, verhältnismässig klein gewählt werden und gestattete nicht die Vorgänge im Innern wähder Elektrolyse zu übersehen. Ein weiterer Misstand war die ziemlich bedeutende Endosmose vom + Pol zum — Pol, so dass die Zelle entweder nach wenigen Stunden leer war, wenn sie die Anode enthielt, oder überfüllt für den Fall, dass die Kathode darin eingeschlossen war. Diese Uebelstände werden vermieden oder können leicht korrigiert werden, bei Verwendung des Hofer'schen Apparates. (B. B. 27, 465). Derselbe gestattet die Vorgänge an beiden Elektroden von aussen zu verfolgen, und tritt Endosmose ein, so kann man die Anodenflüssigkeit leicht ersetzen und den Ueberschuss an der Kathode durch Ablassen entfernen, ohne die Elektrolyse unterbrechen zu müssen und ohne dass durch teilweise Freilegung einer Elektrode die Stromstärke beeinflusst würde. Der benützte Apparat hatte ein Fassungsvermögen von 60 ccm, dabei betrug die einseitige Oberfläche der Platinelektroden je 2 qcm. Gewöhnlich wird in diesem Apparat ein Pergamentblättchen als

Diaphragma angewandt, doch war im vorliegenden Falle der Widerstand desselben zu gross, als dass noch eine Elektrolyse möglich gewesen wäre. Mit mehr Erfolg liess sich der abgeschnittene Boden einer Tonzelle verwenden, der mit Hilfe eines Gummiringes abgedichtet wurde.

Die entwickelten Gase wurden über Quecksilber aufgefangen und in den Hempel'schen Apparaten analysiert. Obwohl mir nur eine gewöhnliche Bürette mit einer Teilung von 0,2 ccm zur Verfügung stand, dürften die Ablesungsfehler 0,1—0,2% nicht übersteigen. Die Stromstärke wurde während des ganzen Verlaufes der Elektrolyse mit einem Ampèremeter verfolgt, das $^1/_{100}$ Ampère abzulesen gestattete. Um festzustellen, ob bei der Elektrolyse auch Wasserstoff in Reaktion tritt, war in den Stromkreis ein Knallgasvoltameter eingeschaltet. Entweicht aller Wasserstoff, so müsste die in dem entwickelten Gas gefundene Menge Wasserstoff $^2/_3$ der in derselben Zeit entwickelten Knallgasmenge betragen. Aus den Angaben des Knallgasvoltameters sind in den folgenden Tabellen die Zahlen in der Rubrik SollH_2 berechnet und zwar beziehen sich diese Zahlen auf eine gleichzeitig bei der Elektrolyse der Pyridinlösungen entwickelten Gasmenge von 100 ccm.

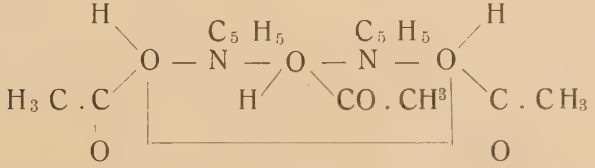
II. Elektrolyse von Essigsäure-Pyridinlösungen.

Da es bei den folgenden Elektrolysen vor allem darauf ankam, das Wasser vollkommen auszuschliessen, wurden die Versuche nicht mit der Ameisensäure, sondern mit der Essigsäure begonnen; denn wasserfreier Eisessig ist viel leichter zu erhalten als ebensolche Ameisensäure. Ausserdem ist das Verhalten der Essigsäure und ihrer Salze bei der Elektrolyse in wässeriger Lösung genauer untersucht als das einer jeden anderen Säure. Dabei zeigte sich, dass hier der Vorgang ziemlich genau der Theorie entsprechend verläuft. Da nach dem Ergebnis der Hopfgartnerischen Versuche auch im vorliegenden Falle keine von Grund aus verschiedenen Reaktionen zu erwarten waren, schien die Essigsäure auch aus diesem Grunde am

geeignetsten, um einen Einblick in den Verlauf der Elektrolysen in Pyridinlösung zu bekommen.

Um den käuflichen Eisessig „Kahlbaum“ von den letzten Spuren Wassers zu befreien, wurde er mehrere Tage über Phosphorpentoxyd getrocknet und dann bei 117° unter 719 mm Druck destilliert. Er erstarrte dann beim Abkühlen vollkommen.

Wird ein beliebiges Gemisch von Essigsäure und Pyridin der Destillation unterworfen, so steigt zunächst der Siedepunkt, bis bei 139—140° eine konstant siedende Flüssigkeit übergeht, die nach Gardner (B. B. 23. 1588) und André (Compt. rend. 125 b. 1187) die Zusammensetzung $3\ C_2H_4O_2 . 2\ C_5H_5N$ hat und als Pyridinazetat bezeichnet wird. Tsakalotos (Chem. Zentralbl. 1908 I 1385) hat versucht, dafür folgende Konstitutionsformel aufzustellen:



doch scheint hier weniger eine chemische Verbindung als ein Gemisch von konstantem Siedepunkt vorzuliegen, denn schon bei Destillation unter vermindertem Druck lässt sie sich wieder in ihre Komponenten spalten. Auch die Dampfdichte weist darauf hin, dass diese Verbindung in gasförmigen Zustand vollständig dissoziiert ist. (André, Compt. rend. 126 b. 1106). Bei den folgenden Versuchen wurde gewöhnlich ein Gemisch von der Zusammensetzung dieses Azetates elektrolysiert und nur für den Fall, dass der innere Widerstand zu sehr stieg, konzentriertere Lösungen angewandt. Durch Vorversuche hatte sich nämlich gezeigt, dass mit Zunahme des Pyridingehaltes die Leitfähigkeit des Gemisches stark zurückgeht, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist. Diese sollen auch zugleich zeigen, wie viel die mit steigender Temperatur zu erwartende Zunahme der Stromstärke beträgt. Für ein Gemisch von 22 g

Eisessig und 30 g Pyridin ergaben sich bei 20 Volt Spannung folgende Werte der Stromstärke bei den darüberstehenden Temperaturen:

t^0	12	20	30	40	47	54	61	66
J. Amp.	0,08	0,09	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14

t^0	74	84	94
J. Amp.	0,15	0,16	0,17

Dasselbe Gemisch bei 30 Volt Spannung:

t^0	15	20	30	40	50	60	70	80	90
J. Amp.	0,31	0,33	0,41	0,55	0,62	0,74	0,81	0,85	0,88

Nach weiterem Zusatz von 15 g Pyridin zu dem obigen Gemisch, so dass auf 22 g Säure 45 g Pyridin traf, ergaben sich folgende Werte:

Spannung 20 Volt:

t^0	13	20	30	40	50	60	70	80
J. Amp.	0,04	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09	0,10	0,11

Spannung 30 Volt.

t^0	20	30	40	50	60	70
J. Amp.	0,06	0,08	0,09	0,12	0,14	0,15

Für die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit der Essigsäure bei zunehmender Verdünnung mit Pyridin hat Patten (Journ. of Phys. Chem. 6. 557) eine Tabelle aufgestellt.

I. Elektrolyse.

Der Elektrolyt wurde durch Zusammenmischen von 30 g Eisessig und 25 g Pyridin (3 Mol Säure auf 2 Mol Pyridin) bereitet, wobei ziemlich starke Erwärmung eintrat. Während des Versuches wurde die Temperatur durch Einstellen des Gefässes in laufendes Wasser auf 25° gehalten. Die Spannung war 30 Volt. Die Stromstärke betrug anfangs 0,2 Amp. ging aber langsam auf 0,02 Amp. zurück. Am Schlusse der Elektrolyse war die Flüssigkeit tief dunkelrot gefärbt und die Kathode mit einer braunen

harzigen Substanz bedeckt. Die Resultate der Gasanalysen sind in folgender Tabelle enthalten;

Zeit	CO_2	C_2H_4	O_2	CO	H_2	Soll H_2	C_2H_6	Rest
5h	49,2	0,4	0,2	0,2	28,0	32,6	18,0	4,0
7h	45,6	0,4	0,2	0,4	30,8	34	18,1	4,5
9h	50,0	0,4	0,2	0,4	27,4	33	17,0	4,6
11h	49,4	0,4	0,2	0,2	26,6	32	17,0	6,2
15h	49,2	0,4	0,2	0,2	27,9	32	15,2	6,9
19h	49,0	0,4	0,2	0,2	27,6	31	14,7	7,9
22h	49,4	0,6	0,2	0,4	27,0	30	13,1	9,3
27h	49,6	0,6	0,2	0,4	27,0	31	13,0	9,2
34h	50,2	0,4	—	0,4	22,6	30	12,2	14,2

II. Elektrolyse.

Ein Gemisch von derselben Zusammensetzung wie bei Elektrolyse I wurde bei 75° elektrolysiert, um zu sehen, wie sich das gegenseitige Verhältnis der entwickelten Gase mit zunehmender Temperatur ändert. Da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stark wächst und die Stromstärke von der bei Elektrolyse I nicht wesentlich verschieden sein sollte, genügte eine Spannung von 20 Volt, um während der ganzen Dauer des Versuchs eine Stromstärke von 0,2 Amp. aufrecht zu erhalten. Die Erscheinungen waren genau dieselben wie im vorigen Falle: starke Dunkelfärbung des Elektrolyten und Abscheidung einer braunen Masse an der Kathode. Die Gasanalysen ergaben folgende Resultate:

Zeit	CO_2	C_2H_4	O_2	CO	H_2	Soll H_2	C_2H_6	Rest
4h	50,8	0,4	0,2	0,2	29,0	36	10,6	8,8
6h	51,0	0,4	0,2	0,2	26,8	34	10,3	11,1
8h	51,0	0,4	0,2	0,2	26,5	32	10,7	11,0
11h	50,6	0,4	0,2	0,2	26,4	33	10,5	11,7
15h	50,2	0,4	0,2	0,2	28,0	33	14,0	7,0
20h	49,7	0,2	0,2	0,2	29,0	36	10,5	10,2
25h	49,4	0,2	0,2	0,4	26,5	36	11,9	11,4
30h	49,0	0,2	0,2	0,4	28,3	36	8,5	14,4
35h	49,6	0,2	0,2	0,4	27,6	36	8,9	14,0

Ohne auf die zahlenmässigen Verhältnisse der entwickelten Gase an dieser Stelle näher einzugehen, lässt sich der Tabelle leicht entnehmen, dass nicht aller Wasserstoff frei entweicht, sondern irgendwie zu Reduktionen verbraucht wird. Auch die braune Färbung des Elektrolyten und der Ueberzug an der Kathode müssen ihre Entstehung sekundären Reaktionen verdanken, ohne dass von vornherein entschieden werden könnte, ob sich diese an der Anode oder Kathode abspielen. Es wurde deshalb in dem Hofer'schen Apparat eine

III. Elektrolyse

ausgeführt, bei der die Elektrodenräume getrennt waren. Das in diesem Falle nötige Diaphragma verursachte eine bedeutende Erhöhung des Widerstandes des ganzen Systems, so dass die Stromstärke nur 0,15 bis 0,05 Amp. betrug, obwohl eine etwas konzentriertere Mischung — zwei Mol Säure auf ein Mol Pyridin — mit einem Strom von 40 Volt Spannung elektrolysiert wurde. Um die Temperatur auf 20° konstant zu erhalten, wurde der ganze Apparat in ein Wasserbad mit laufendem Wasser eingehängt.

Wegen der sehr langsamen Gasentwicklung wurden bei diesem Versuche jedesmal nur 50 ccm Gas analysiert und die Resultate zum besseren Vergleich mit den übrigen auf Prozente umgerechnet. Die Analysen der anodischen Gase ergaben folgende Resultate:

Zeit	$C O_2$	$C_2 H_4$	O_2	CO	$C_2 H_6$	Rest	Soll H_2
5h	68,9	0,5	0,3	1,0	18,9	10,4	38
8h	66,7	0,3	0,4	1,0	22,1	9,5	40
15h	60,0	0,8	0,8	0,8	27,0	10,6	46
22h	66,4	0,4	0,4	0,8	23,0	9,0	43

Analysen der Kathodengase:

Zeit	$C O_2$	O_2	H_2	Soll H_2	Rest
10h	3,6	0,4	87,0	100	9,0
17h	5,8	0,6	79,2	102	15,4
24h	12,0	0,8	70,4	100	16,8

Wie bei den Versuchen ohne Trennung der Pole war auch hier die Kathode mit einer dichten braunen Masse überzogen und zwar noch reichlicher als in den vorhergehenden Fällen. Während die Kathodenflüssigkeit tief dunkelrot gefärbt war, blieb die Anodenflüssigkeit fast farblos. Allerdings musste die letztere nach 13stündigem Elektrolysieren erneuert werden. Darauf ist wohl auch die bedeutende Abweichung in der Zusammensetzung der Anodengase bei der Analyse nach 15 Stunden zurückzuführen; denn es dauerte immer ziemlich lange, bis der Elektrolyt mit den Anodengasen gesättigt war. Dass auch an der Kathode geringe Mengen Kohlensäure und Sauerstoff auftreten, lässt sich dadurch erklären, dass die Anodenflüssigkeit, welche diese Gase gelöst enthält, durch Endosmose zur Kathode geführt wird, wo durch den dort entstehenden Wasserstoff die gelösten Gase ausgetrieben werden. Jedenfalls zeigt dieser Versuch, dass bei der Bildung des braunen Körpers die anodischen Prozesse keine Rolle spielen.

Auch bei der Elektrolyse von essigsauren Salzen in wässriger Lösung scheidet sich an der Kathode unter bestimmten Bedingungen ein schwärzlicher Ueberzug ab, der dann aus Kohle besteht.

Um die Natur des aus der Pyridinlösung gebildeten Körpers festzustellen, war es nötig, ihn zunächst möglichst rein zu gewinnen, was sich aber nicht mit Sicherheit erreichen liess, denn er war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Wasser, Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in der Kälte und Wärme unlöslich. Nur bei Elektrolyse I löste sich ein Teil davon in Alkohol und ergab beim Eindampfen auf dem Wasserbad ein amorphes, braunes Pulver. Der unlösliche Teil wurde sorgfältig mit Wasser und Alkohol bis zum Verschwinden des Pyridingeruches gewaschen, getrocknet und in bekannter Weise auf Stickstoff geprüft, um festzustellen, ob der braune Körper aus dem Pyridin entstanden war. Ein geringer Niederschlag von Berlinerblau wies auf die Anwesenheit von Stickstoff hin.

Die von dem Kathodenniederschlag abgegossene Flüssigkeit wurde mit Aetznatron stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf Pyridin und allenfalls durch Reduktion gebildetes Piperidin abdestilliert. Um das letztere nachzuweisen, wurde das Destillat nach der von Schotten und Baumann angegebenen Methode mit Benzoylchlorid versetzt, um auf diese Weise allenfalls vorhandenes Piperidin in die schwerlösliche Benzoylverbindung überzuführen. Es wurde so eine geringe Menge eines weissen Körpers erhalten, der nach dem Abpressen auf einem Tonteller einen Schmelzpunkt von 44° zeigte. Da der Schmelzpunkt des reinen Benzoylpiperidins bei 48° liegt, so kann die erhaltene Substanz wohl damit identisch gewesen sein. Dieser Nachweis von Piperidin gelang jedoch nur im Elektrolyten I, in den anderen Fällen wurden nicht einmal Spuren davon gefunden.

Im Destillationsrückstand hatte sich während der Destillation ein braunschwarzer Körper ausgeschieden, der auch nach dem Waschen und Trocknen sehr intensiv nikotinähnlich roch und nur in heisser konzentrierter Schwefelsäure zum Teil löslich war. Aus dieser Lösung konnte er durch Alkalien wieder gefällt werden. Ein Gehalt an Stickstoff wurde durch Schmelzen mit Kalium und die Berlinerblaureaktion festgestellt. Aus den angegebenen Eigenschaften lässt sich schliessen, dass sowohl der Ueberzug an der Kathode, als auch der die Braunfärbung des Elektrolyten bedingende Körper aus dem Pyridin entstanden waren. Auf die Art und Weise wie sie sich gebildet haben mögen, soll weiter unten näher eingegangen werden.

Ein Teil des Elektrolyten wurde fraktioniert destilliert, wobei die Hauptmenge bei 130—136° unter 710 mm Druck als farblose, stark nach Eisessig riechende Flüssigkeit überging. Es war dies jedenfalls unverändertes Pyridinazetat, dessen Siedepunkt bei 139° liegt. In den ersten Anteilen der Destillation konnte Methylessigsäureester und Methylalkohol nicht nachgewiesen werden.

Als nicht gasförmige Nebenprodukte kommen demnach nur die beiden braunen Körper und allenfalls Piperidin in Betracht. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, dass auch noch andere Körper entstehen, nur entziehen sich diese wegen der geringen Menge oder infolge weitergehender Umwandlungen dem Nachweis.

Bei Vergleichung der gasanalytischen Resultate kann als Massstab die Wasserstoffmenge dienen, die zur selben Zeit in dem in den Stromkreis eingeschalteten Knallgasvoltameter entwickelt wird, da hier im Gegensatz zur Elektrolyse alle Nebenreaktionen ausgeschlossen sind und der durch den elektrischen Strom entbundene Wasserstoff auch quantitativ entweicht. Die folgenden Ausführungen gelten in erster Linie für Elektrolyse II, bei der sich die gasanalytischen Resultate mit der Dauer des Versuchs am wenigsten änderten.

Was besonders auffällt, ist das Auftreten eines Gasrestes, der schon zu Anfang in einer verhältnismässig grossen Menge entsteht, längere Zeit konstant bleibt und dann ziemlich schnell zunimmt. Derselbe wird von keinem Absorptionsmittel aufgenommen und konnte auch nach Mischung mit Luft nicht verbrannt werden, so dass man mit der Annahme, es sei Stickstoff, wohl nicht fehl geht. Um seine Entstehung zu erklären, wäre das einfachste, anzunehmen, es sei während des Arbeitens Luft in den Apparat eingedrungen. Dies ist aber ausgeschlossen, da derselbe absolut luftdicht schloss und ausserdem bei der Gasanalyse eine dementsprechende Menge von Sauerstoff hätte gefunden werden müssen. Der Stickstoff muss also wohl auf anderem Wege entstanden sein. Da das einzige stickstoffhaltige Material bei dieser Elektrolyse Pyridin ist, so kommt nur dieses in Betracht. Es muss also ein Teil des Pyridins durch Oxydation soweit gespalten worden sein, dass freier Stickstoff auftreten konnte.

Dabei entsteht aber eine neue Schwierigkeit; denn es ist zunächst nicht einzusehen, wie der zur Oxydation nötige Sauerstoff entstehen soll, da ja alles Wasser

von vornherein ausgeschlossen wurde und deshalb eine Zersetzung von Wasser durch den elektrischen Strom als Sauerstoffquelle nicht in Betracht kommt. Nun hat aber bereits Bourgoin auf eine andere Reaktion hingewiesen, bei der ebenfalls freier Sauerstoff entsteht und die auch im vorliegenden Fall zur Erklärung herangezogen werden kann. Es können nämlich zwei Anionen unter Sauerstoffabspaltung zu Anhydrid zusammentreten, nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3\ COO^{\ominus} \\ CH_3\ COO^{\ominus} \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\ CO \\ CH_3\ CO \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup O + O,$$

eine Annahme, die auch Hopfgartner auf Grund seiner Versuche zu machen gezwungen ist. Auf diese Weise lässt sich auch erklären, dass unter den gasförmigen Produkten sich auch geringe Mengen freien Sauerstoffs befinden. Ausserdem kann sich die oxydierende Wirkung auch noch auf die gebildeten braunen Produkte erstrecken. Natürlich wäre der sicherste Beweis für einen derartigen anodischen Vorgang der direkte Nachweis von Essigsäureanhydrid, der aber durch die gleichzeitige Anwesenheit von Essigsäure und Pyridin sehr erschwert ist. Ausserdem dürfte die Menge des Anhydrids nach den Gasanalysen zu schliessen, nur gering sein und noch dadurch weiter vermindert werden, dass bei der Oxydation von Pyridin Wasser entsteht, welches sich mit dem Anhydrid sofort zur Säure vereinigt. Aus diesem Grunde lässt sich auch nicht entscheiden, ob in wässriger Lösung ebenfalls Anhydrid gebildet wird, da es in diesem Falle bei dem grossen Ueberschuss an Wasser nur ganz vorübergehend auftreten würde.

Stellt man die im Knallgasvoltameter erhaltene Wasserstoffmenge der bei der Elektrolyse des Pyridinazetats gleichzeitig entstandenen gegenüber, so zeigt sich, dass die erstere während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse wesentlich grösser ist als die letztere. Es muss also irgend wie Wasserstoff verbraucht werden. Als die nächstliegende Reaktion käme eine Reduktion von Pyridin zu Piperidin in Betracht. So gibt Ahrens (Z. f. El. Chem. 2

Heft 26) an, es sei ihm gelungen, durch Elektrolyse von wasserhaltigem Pyridin in konzentrierter Schwefelsäure dieses fast quantitativ in Piperidin überzuführen. Später erhielt allerdings Pinkussohn (Z. f. anorg. Chemie 14. 395) bei Nachprüfung dieser Versuche kaum Spuren von Piperidin und auch im vorliegenden Falle wurde so gut wie kein Piperidin gefunden. Trotzdem ist es möglich, dass Piperidin wenigstens als Zwischenprodukt gebildet, aber dann noch weiter verändert wurde. Es geht dies aus dem folgenden Versuch hervor, bei dem Piperidin als Lösungsmittel gewählt wurde.

IV. Elektrolyse.

Ein Gemisch von 20 g Eisessig mit 10 g Piperidin wurde bei 30° mit 30 Volt Spannung und einer Stromstärke von 0,5 Ampère elektrolysiert. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert das essigsaure Salz des Piperidins aus, doch genügt die Stromwärme, um das Ganze flüssig zu erhalten. Am Schluss war die kristallisierte Masse dunkelbraun gefärbt und roch ähnlich dem bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Körper. Allerdings trat in diesem Falle an den Elektroden kein Ueberzug auf; es dürfte diese Erscheinung darauf zurückzuführen sein, dass das Piperidin den braunen Körper zu lösen vermag. Dass aber Wasserstoffverbrauch stattfindet, geht aus den in der folgenden Tabelle zusammengefassten Gasanalysen hervor:

Zeit	CO_2	C_2H_4	O_2	CO	H_2	Soll H_2	C_2H_6	Rest
3h	44,9	0,2	0,6	0,2	20,0	32	18,4	15,7
5h	47,4	0,4	0,2	0,4	21,3	34	16,4	13,9
7h	45,6	0,2	0,4	0,2	25,2	38	14,3	14,1
9h	44,0	—	0,4	0,4	31,4	44	11,5	12,3
11h	42,0	0,4	0,2	0,4	33,7	48	9,0	14,3

Es zeigt sich also, dass das Piperidin noch eine weitere Reduktion erfährt, die natürlich nicht ohne eingreifende Aenderung in den Bau des Moleküls möglich ist. Als Endprodukt der Reduktion des Pyridins ist der Hauptsache

nach der als Kathodenüberzug auftretende braune Körper zu betrachten. Auch liegt es nahe, anzunehmen, dass die dunkelrote Färbung des Elektrolyten von dem gleichen Körper bedingt wird, der in dem Pyridin gelöst ist. Besondere Untersuchungen wurden allerdings nicht ausgeführt.

Ein etwas abweichendes Resultat ergab ein Versuch, bei welchem 20 g Eisessig in 30 g Pyridin, also in ziemlich verdünnter Lösung, elektrolysiert wurden. Da der innere Widerstand ein sehr hoher war, konnte trotz 30 Volt Spannung bei 30° nur eine Stromstärke von 0,05 Ampère erreicht werden, die langsam noch weiter zurückging, so dass der Versuch bald abgebrochen werden musste. Die Resultate der Gasanalysen sind:

Zeit	CO_2	O_2	CO	H_2	Soll H_2	C_2H_6	Rest
7h	49,4	0,2	0,4	26,0	26,6	20,2	3,8
11h	48,2	0,4	0,4	26,2	26,6	18,9	5,9

Am Schluss zeigte der Elektrolyt eine ähnliche braune Färbung wie in den vorhergehenden Fällen, ebenso war ein Ueberzug an der Kathode vorhanden, wenn auch in geringer Menge. Dem entspricht, dass der Verbrauch an Wasserstoff zu Reduktionszwecken nur unbedeutend ist.

Was die Aethan- und Kohlensäuremengen, die bei der Elektrolyse auftreten, betrifft, so ergibt sich, dass diese absolut nicht in dem einfachen Verhältnis stehen, wie es bei dem theoretischen Reaktionsverlauf der Fall sein müsste. Die Aethanmenge ist stets weit geringer als die Hälfte des Kohlendioxyds. Wollte man vom Aethan aus nach dem Kolbeschen Schema den Betrag der gleichzeitig entwickelten Kohlensäure berechnen, so dürfte dieser nur etwa 20% des Gases und nicht wie tatsächlich der Fall 50% ausmachen. Es werden also gegenüber dem Aethan 30% Kohlendioxyd zu viel entwickelt. Dieser Ueberschuss könnte nun durch die Bildung von Methylessigester bedingt sein, der nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \,.\, COO^{\ominus} \\ CH_3 \,.\, COO^{\ominus} \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COO \,.\, CH_3 \end{matrix} + CO_2$$

entsteht, wobei nur Kohlensäure, aber kein Aethan entwickelt wird. Allerdings müsste, wenn wirklich Methylazetat in einer dem Plus an Kohlensäure entsprechenden Menge ensteht, die Bildung dieses Körpers in viel grösserem Umfange stattfinden, als in wässeriger oder essigsaurer Kaliumazetatlösung. Bei der fraktionierten Destillation des Elektrolyten haben sich aber nachweisbare Mengen dieses Esters oder von Methylalkohol, der daraus durch Verseifung entstehen könnte, nicht feststellen lassen. Auch traten bei der Elektrolyse selbst keine Erscheinungen auf, die auf ein Entweichen dieses Esters hätten schliessen lassen.

Auch bezüglich des Verhältnisses zwischen Wasserstoff und Kohlensäure lassen sich Ueberlegungen anstellen, die ebenfalls zur Erklärung des Reaktionsverlaufes herangezogen werden können. Der Kolbeschen Theorie entsprechend ist eine doppelt so grosse Kohlensäure- als Wasserstoffmenge zu erwarten, die letztere gemessen im Knallgasvoltameter. Das im vorliegenden Fall auftretende Defizit könnte sowohl durch die Bildung von Essigsäureanhydrid, als durch die gleiche Reaktion, welche oben für die Bildung des Methylessigesters angenommen wurde, verursacht sein. Im letzteren Fall wäre das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlensäure nicht 1 : 2, sondern nur 1 : 1.

Die in geringen Mengen auftretenden Gase Aethylen- und Kohlenoxyd dürften ihre Entstehung einem Oxydationsprozess verdanken, zumal auch immer etwas freier Sauerstoff in dem Gas enthalten ist.

Die grossen Unstimmigkeiten der Gasbestandteile untereinander lassen die Vermutung aufkommen, dass neben der Elektrolyse auch noch eine pyrogene Versetzung stattfindet, ähnlich wie es Lapschin und Tichanowitsch bei der Elektrolyse reiner wasserfreier Essigsäure beobachtet haben, denn der Widerstand des Elektrolyten ist sehr bedeutend und es müssen ziemlich hohe Spannungen eingeschaltet werden, um die Elektrolyse mit einer passenden Stromstärke durchführen zu können.

Wegen des grossen Gasrestes und des teilweisen Ver-

brauches von Wasserstoff zur Reduktion von Pyridin ist ein Vergleich der vorliegenden Resultate mit den von Hopfgartner erhaltenen nicht gut möglich. Je nach Wahl der Konzentration, Temperatur und Stromdichte erhielt er folgende Werte: für Kohlensäure 48,5—50%; für Aethylen 0,3—0,8%; für Sauerstoff 0,0—0,2%; für Wasserstoff 25 bis 29% und für Aethan 21—24%. Kohlenoxyd wird von ihm überhaupt nicht erwähnt. Sie stimmen demnach, abgesehen vom Aethan mit meinen Gasanalysen ziemlich genau überein, so lange man ausser Acht lässt, dass für die Wasserstoffmenge eigentlich nur das im Knallgasvoltameter entwickelte Volumen Wasserstoff massgebend ist.

III. Elektrolyse von Ameisensäure-Pyridinlösungen.

Zu diesen Versuchen wurde Ameisensäure Marke „Kahlbaum" benützt. Eine weitere Reinigung und Trocknung wie bei Essigsäure wurde nicht vorgenommen, da ein vollständiges Entwässern mit Phosphorpentoxyd und darauffolgendes Destillieren wegen des leichten Zerfalls der Säure doch nicht möglich ist. Es ist deshalb anzunehmen, dass in dem angewandten Material noch Spuren von Wasser enthalten waren. Für die Elektrolyse wurde ein Gemisch von 3 Mol Säure und 1 Mol Pyridin gewählt, was nach Gardner (B. B. 23. 1587) der Zusammensetzung des Pyridinformiats entspricht. Um niedrig siedende Produkte, die sich aus der Ameisensäure allenfalls bilden könnten, aufzufangen, wurden die entweichenden Gase vor der Analyse mit Wasser gewaschen und dann in einem Rohr mit Chlorcalcium getrocknet. Die Leitfähigkeit des Pyridinformiats ist wesentlich grösser als die des Azetats. So gelang es, schon mit einer Spannung von 10 Volt bei 25° eine Stromstärke von 0,45 Ampère zu erreichen, so lange kein Diaphragma angewandt wurde. Am Schluss war der Elektrolyt wie bei der Essigsäure tief dunkelrot gefärbt und die Kathode mit einer geringen Menge eines gelblich-braunen Körpers überzogen. Die Resultate der Gasanalysen waren folgende:

Zeit	CO_2	O_2	CO	H_2	Soll H_2
3h	48,2	0,4	0,8	50,6	54
5h	48,2	0,2	0,8	50,8	56
8h	47,6	0,2	0,8	51,4	58
11h	47,0	0,2	0,8	52,0	66
14h	47,2	0,2	0,8	51,8	64
18h	47,0	0,2	0,8	52,0	56

Bei einer zweiten Elektrolyse mit einer etwas verdünnten Lösung, nämlich gleiche Gewichtsteile von Säure und Pyridin, wurden ganz ähnliche Resultate erhalten, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist. Natürlich waren auch die äusseren Erscheinungen dieselben.

Zeit	CO_2	O_2	CO	H_2	Soll H_2
3h	47,8	0,2	1,0	51,0	53
6h	47,4	0,2	0,8	51,6	54
9h	47,2	0,2	0,8	51,8	54

Die Spannung betrug 10 Volt; die Stromstärke 0,45 Ampère.

Ausserdem wurde auch noch eine Elektrolyse durchgeführt, bei der die Elektrodenräume getrennt waren. Die Stromstärke betrug dabei trotz 30 Volt Spannung infolge des grossen Diaphragmawiderstandes nur 0,1 Amp. Das an der Anode entwickelte Gas erwies sich als fast reine Kohlensäure. Ein nach der Absorption mit Kalilauge übrigbleibender Gasrest von 2,5% mag aus 0,4% Sauerstoff und 2,1% Kohlenoxyd bestanden haben, doch sind diese Zahlen wegen der zu geringen Gasmenge wenig genau. Jedenfalls wurde an der Anode kein Wasserstoff entwickelt, wie schon Bunge (B. B. 9. 1598) bei der Elektrolyse wässriger Lösungen beobachtete. Aus der verschwindend geringen Sauerstoffmenge ergibt sich, dass der Gang der Elektrolyse durch die Anwesenheit von Wasser nicht beeinflusst wurde.

Die Kathodengase hatten folgende Zusammensetzung:

Zeit	CO_2	O_2	CO	H_2	Soll H_2
8h	5,2	—	—	94,8	100
13h	5,0	—	—	95,0	101

Dass unter den Kathodengasen auch etwas Kohlensäure sich befindet, lässt sich wie bei der Essigsäure auch

hier am ungezwungensten dadurch erklären, dass die in der Anodenflüssigkeit gelöste Kohlensäure mit dieser infolge der Endosmose zur Kathode wandert und dort durch den entwickelten Wasserstoff ausgetrieben wird.

In der vorgelegten Waschflüssigkeit konnte Formaldehyd als Reduktionsprozess der Ameisensäure nicht nachgewiesen werden.

Sieht man davon ab, dass zufolge den Angaben des Knallgasvoltameters der freiwerdende Wasserstoff nicht die ganze elektrolytisch entwickelte Menge dieses Gases darstellt, so stimmen die erhaltenen gasanalytischen Resultate mit den von Hopfgartner erhaltenen qualitativ und auch quantitativ überein. Bei seinen Versuchen trafen im Durchschnitt auf 44,36% Kohlensäure 0,52% Sauerstoff, 0,66% Kohlenoxyd und 54,43% Wasserstoff. Zur Erklärung und Formulierung der stattfindenden Reaktion können demnach auch hier die von ihm benützten Formeln von Hamonet herangezogen werden. Primär zerfällt die Ameisensäure in Wasserstoff und das Anion $HCOO^-$ nach der Gleichung $2\ HCOOH = 2\ HCOO^{\ominus} + H_2$. Die Bildung der Kohlensäure aus dem Anion muss dann so erfolgen, dass zwei Anionen zusammentreten und unter Abspaltung von einem Mol Kohlensäure ein Mol Ameisensäure regenerieren:

$$2\ HCOO^{\ominus} = HCOOH + CO_2$$

Die früher von Hofer und Moest (Lieb. Ann. 323, 321) gemachte Annahme, dass die Kohlensäure nach folgender Gleichung entstehe: $HCOO^- + OH^- = H_2O + CO_2$ dass also ein Anion mit einer ebenfalls am +Pol entladenen Hydroxylgruppe reagiere, ist hier wohl kaum anwendbar. Wenn auch wie oben erwähnt die Anwesenheit von Wasser nicht vollständig ausgeschlossen ist, so dürfte die Konzentration der Hydroxylionen in der Pyridinformiatlösung doch keineswegs hinreichen, um die Hauptreaktion zu verursachen. Ganz ausgeschlossen ist es, dass die Bildung der Kohlensäure auf dem Wege über das Anhydrid erfolgt. Selbst wenn dieses nicht von selbst zerfallen, son-

dern durch den bei seiner Bildung entstehenden Sauerstoff unter Abgabe von Wasser wieder oxydiert würde, so müsste neben Kohlensäure auch noch ein gleiches Volumen Kohlenoxyd auftreten, was aber nicht der Fall ist. Der Vorgang müsste dann entsprechend der folgenden Gleichung verlaufen:

$$\begin{matrix} HCO \\ \\ HCO \end{matrix} \diagdown\!\diagup O + O = H_2O + CO_2 + CO.$$

Trotzdem entsteht auch hier wie bei der Essigsäure in geringerer Menge Säurenanhydrid, das dann ohne weitere Veränderung zu erleiden, in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} HCO \\ \\ HCO \end{matrix} \diagdown\!\diagup O = H_2O + 2\,CO$$

Nur so lässt sich das Auftreten von Kohlenoxyd erklären, das zwar keinen Hauptbestandteil des aus dem Elektrolyten entwickelten Gasgemisches ausmacht, immerhin aber einen grösseren Betrag als bei der Azetatelektrolyse erreicht. Nicht von vornherein ausgeschlossen wäre die Annahme, dass die geringe Kohlenoxydmenge bei der Oxydation des Pyridins entstanden sei. Nun scheint aber bei der Elektrolyse des Formiats im Gegensatz zum Azetat eine solche Oxydation überhaupt nicht stattzufinden; denn hier wurde auch nicht die geringste Spur eines Gasrestes gefunden, der doch im Falle der Essigsäure einen beträchtlichen Bestandteil der Elektrolysenprodukte ausmacht. Wird aber der bei der Anhydridbildung entstehende Sauerstoff nicht zur Oxydation verbraucht, sondern entweicht er als solcher, so müssen nach der obigen Gleichung Sauerstoff und Kohlenoxyd im Verhältnis 1 : 4 stehen, was auch tatsächlich der Fall ist. Die Annahme einer Oxydation von Ameisensäure zu Kohlenoxyd durch diesen Sauerstoff ist also überflüssig.

Was die Wasserstoffmenge betrifft, so zeigt sich aus den Angaben des Knallgasvoltameters, dass wie bei der Essigsäure auch hier ein beträchtlicher Teil des Was-

serstoffs, der im Lauf der Elektrolyse wechselt, zu Reduktionszwecken dient. Da dieselben braunen Körper wieder erscheinen, wird man mit der Annahme nicht fehl gehen, dass es das Pyridin ist, welches die Reduktion erleidet.

Verläuft die Zersetzung der Ameisensäure nach der Gleichung: $2\,HCOOH = HCOOH + H_2 + CO_2$, so müssen Wasserstoff und Kohlensäure in dem einfachen Verhältnis 1 : 1 stehen. Nun ist aber die im Knallgasvoltameter entwickelte Wasserstoffmenge immer etwas grösser als die aus dem Formiat entstehende Kohlensäuremenge, so dass auch noch ein Verlust an Kohlensäure stattfindet. Ein kleiner Teil davon lässt sich durch das Auftreten von Anhydrid erklären, der Hauptsache nach dürfte er aber durch die leichte Löslichkeit des Kohlendioxyds in dem Elektrolyten bedingt sein. In diesem Fall müsste allerdings mit fortschreitender Elektrolyse der Fehler kleiner werden, was aber nach den obigen Gasanalysen noch nicht eingetreten war.

IV. Elektrolyse von Propionsäure-Pyridinlösungen.

Um zu sehen, ob sich die bei der Essigsäureelektrolyse erhaltenen Resultate bei ihren Homologen wiederholen, wurde noch die nächst höhere Fettsäure, die Propionsäure, in Pyridin gelöst und der Elektrolyse unterworfen. Die benützte Säure war einige Tage lang über Phosphorpentoxyd getrocknet und bei 138° unter 710 mm Druck destilliert worden. Als Konzentration wurde ein ähnliches Verhältnis wie bei den vorhergegangenen Säuren gewählt, nämlich gleiche Gewichtsteile von Säure und Pyridin. Da ein solches Gemisch den elektrischen Strom nur sehr schlecht leitet, musste dauernd bei einer Temperatur von 70° gearbeitet werden, was auch nach den bei der Essigsäure gemachten Erfahrungen ganz gut zulässig ist, da die Temperatur keinen besonderen Einfluss auf den Gang der Elektrolyse ausübt. Auf diese Weise liess sich mit einer Stromspannung von 40 Volt eine Stromstärke von 0,05 Amp. erreichen. Bei Beendigung des Versuchs war der Elektro-

lyt wie gewöhnlich tief dunkelrot gefärbt, doch zeigte sich an der Kathode keine Spur der sonst auftretenden braunen Substanz. Die Resultate der Gasanalyse sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Zeit	CO_2	C_2H_4	O_2	H_2	Soll H_2	C_4H_{10}	Rest
5h	49,0	4,0	0,4	33,4	38	7,4	6,9
8h	49,0	4,2	0,5	32,4	36	8,0	5,9
11h	47,8	3,8	0,4	32,0	38	8,6	7,4
16h	47,8	4,2	0,5	28,2	38	9,0	10,3
18h	49,2	4,2	0,2	24,3	34	10,1	12,0
21h	47,3	3,8	0,5	25,6	35	10,2	12,6

Will man sich an der Hand der durch die Gasanalysen gelieferten Angaben ein Bild davon machen, welchen Reaktionen die einzelnen Produkte ihre Entstehung verdanken, so steht zunächst fest, dass Butan nur nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_5\,.\,COOH = C_4H_{10} + 2\,CO_2 + H_2$$

gebildet werden kann. Es treffen also auf jedes Volumen Butan 2 Volumen Kohlensäure und 1 Volumen Wasserstoff, so dass den 10% Butan 20% Kohlendioxyd und 10% Wasserstoff entsprechen sollten. (Vgl. die vorletzte Analyse in der obigen Tabelle).

Für das Auftreten des Aethylens kommt in erster Linie folgende Reaktion in Betracht:

$$2\,C_2H_5COO^{\ominus} = C_2H_5\,COOH + C_2H_4 + CO_2$$

d. h. jedem Volumen Aethylen entspricht eine gleiche Menge Kohlendioxyd und Wasserstoff. Auf das angenommene Beispiel angewandt, würden diese beiden Reaktionen zusammen die Bildung von 24% CO_2 und 14% H_2 erklären. Da aber in Wirklichkeit 49% CO_2 und 24% H_2 entstehen, bleibt noch ein bedeutender Rest, der einem anderen Vorgang sein Auftreten verdanken muss.

Nach den Erfahrungen Hopfgartners wäre es nicht ausgeschlossen, dass die mit rauschender Schwefelsäure absorbierten und als Aethylen bezeichneten ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch eine geringe Menge Butylen enthielten,

für dessen Entstehung dann folgende Reaktion in Betracht käme:

$$4\ C_2H_5\ COO^{\ominus} = 2\ C_2H_5\ COOH + 2\ CO_2 + C_4H_8$$

In diesem Falle würde 1 Vol. Butylen zwei Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserstoff entsprechen. Jedoch selbst wenn man den ganzen Betrag der ungesättigten Kohlenwasserstoffe als Butylen in Rechnung zieht, bleiben die so erhaltenen Kohlensäure- und Wasserstoffwerte immer noch beträchtlich hinter den tatsächlichen zurück. Wie diese Differenz zu erklären ist, konnte nicht festgestellt werden. In Anbetracht der leichten Löslichkeit des Butans im Elektrolyten ist es sehr wahrscheinlich, dass eine vollständige Sättigung der Flüssigkeit noch nicht eingetreten war und deshalb die bei der Gasanalyse erscheinende Butanmenge nicht der wirklich entwickelten entspricht.

Dass die bestehende Differenz nicht auf Bildung von Aethylpropionsäureester zurückgeführt werden darf, wurde durch einen Versuch bewiesen, bei dem nach 200stündiger Elektrolyse mit einer Stromstärke von 0,02 Amp. bei 20° versucht wurde, aus dem Elektrolyten allenfalls entstandenen Ester einerseits durch Verdünnen mit Wasser, andererseits durch fraktionierte Destillation abzuscheiden. Nach keiner der beiden Methoden gelang es merkliche Mengen von Ester nachzuweisen.

Bei Vergleichung der Werte für den Knallgas w a s s e r s t o f f und für den aus dem Pyridinpropionat entstehenden ergibt sich, dass ein bedeutender Wasserstoffverbrauch stattfindet, der mit der Dauer des Versuches langsam zunimmt. Als Produkt dieser Reduktion dürfte wieder der die Dunkelfärbung des Elektrolyten verursachende Körper zu betrachten sein. Dass keine Abscheidung an der Kathode auftritt, lässt sich wohl dadurch erklären, dass die Propionsäure-Pyridinlösung den braunen Körper sehr leicht auflöst.

Die Bildung von freiem S a u e r s t o f f ist so gering, dass dadurch der Gang der Elektrolyse nicht beeinflusst werden kann. Ausserdem ist Kohlenoxyd, das bei der

Azetatelektrolyse in geringer Menge auftrat, hier gar nicht entstanden.

Der grosse, nach Bestimmung der anderen Gase bleibende Gasrest beweist, dass eine Oxydation des Pyridins stattgefunden haben muss. Für den dazu nötigen Sauerstoff kommt analog den Verhältnissen bei der Essigsäure auch hier nur Anhydridbildung in Betracht:

$$\begin{matrix} C_2H_5COO^{\ominus} \\ C_2H_5COO^{\ominus} \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5CO \\ C_2H_5CO \end{matrix} \diagdown\!\diagup O + O.$$

Jedem Volumen Sauerstoff entsprechend werden auf diese Weise zwei Volumina Wasserstoff frei und tritt ein Verlust von 4 Volumina Kohlensäure und 2 Volumina Butan auf. Dass mit der Zunahme des Gasrestes auch ein Wachsen der Butanmenge parallel geht, lässt sich durch die Löslichkeit des Butans in dem Pyridin erklären. Während bei der Azetatelektrolyse infolge der zehnfachen Stromstärke die Sättigung bald erreicht war, scheint dies hier überhaupt nicht der Fall gewesen zu sein. Ein längeres Fortsetzen des Versuchs war unmöglich, da die an und für sich schon geringe Stromstärke mehr und mehr zurückging, bis überhaupt keine Gasentwicklung mehr zu bemerken war.

Während bei der Elektrolyse des Pyridinazetats Resultate erhalten wurden, die, von dem Gasrest abgesehen, mit denen einer wässeriger Lösung angenähert übereinstimmten, treten bei der Propionatelektrolyse ganz bedeutende Abweichungen auf. Jahn (Pogg. Ann. Chem. u. Phys. 37 430) hat das Verhalten des Natriumpropionats bei der Elektrolyse in wässeriger Lösung untersucht und fand auf 4 Teile Butan 33 Teile Aethylen, ein Verhältnis, das sich mit fortschreitender Verdünnung noch weiter zu Ungunsten der Butanbildung verschob. Er erklärt dies dadurch, dass die Propionsäure aus Doppelmolekülen bestehe, die durch den Zusatz von Wasser gespalten würden; aber nur aus den Doppelmolekülen könne Butan entstehen. Während in der wässerigen Lösung die Bildung des Aethylens als Hauptreaktion

auftritt, erhält man aus der Pyridinlösung in erster Linie den gesättigten Kohlenwasserstoff; der ungesättigte dagegen spielt nur eine unbedeutende Rolle.

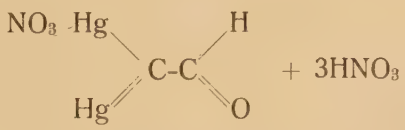
Zu ganz demselben Ergebnis kam auch Hopfgartner, der Natriumpropionat in wasserfreier Propionsäure löste und neben Kohlensäure, Wasserstoff und Sauerstoff je nach den Bedingungen 6—10% Aethylen und 8—17% Butan erhielt. Ausserdem fand er auch, dass sich eine reichliche Menge Propionsäureäthylester gebildet hatte, nach der Gleichung $2\ C_2H_5\ COO^{\ominus} = C_2H_5CO_2C_2H_5 + CO_2$. Es zeigt sich also, dass bei der Lösung in Pyridin die Aethylenbildung noch weiter zurückgedrängt wird.

V. Elektrolysen von Milchsäure-Pyridinlösungen.

Je mehr Kohlenstoffatome eine Fettsäure aufweist, desto komplizierter werden die Resultate bei der Elektrolyse infolge der reichen Bildungsmöglichkeiten ungesättigter Produkte, ohne dass prinzipiell neue Erscheinungen auftreten würden. Es wurde deshalb dieses Gebiet der organischen Säuren verlassen und zu den Oxysäuren übergegangen. Von diesen liefert die Milchsäure bei der Elektrolyse in wässeriger Lösung so übersichtliche Resultate, dass es von ganz besonderem Interesse schien, auch ihr Verhalten in Pyridinlösung zu untersuchen.

Einige Schwierigkeit bereitete die Darstellung einer möglichst wasserfreien Säure; denn das käufliche Material vom spezifischen Gewicht 1,24 enthält eine ziemliche Menge Wasser, welches gerade bei den folgenden Versuchen ausgeschlossen werden sollte. Es wurden deshalb nach den Angaben von Krafft und Dyes (B. B. 28, 2589) 75 g käufliche Säure einige Tage im Vakuumexiccator vorgetrocknet und dann mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe unter 3—4 mm Druck destilliert, der bei 94—96° übergehende Anteil (ca. 35 g) erstarrte nach 1½tägigem Stehen in einer Kältemischung vollkommen, wurde auf einem Tonteller abgepresst und in einem kalt gehaltenen Vakuumexiccator getrocknet.

Durch Vorversuche hatte sich gezeigt, dass bei der Elektrolyse reichlich Azetaldehyd gebildet wird, den schon Kolbe (Ann. 113, 244) als eines der Hauptprodukte erwähnt. Da dieser infolge seiner niedrigen Siedetemperatur zum Teil gasförmig entweicht, mussten die elektrolytisch gebildeten Gase vor der Analyse erst davon befreit werden. Andernfalls würde der Aldehyd zusammen mit der Kohlensäure in der Kalilauge absorbiert und so falsche Kohlensäurewerte erhalten werden. Den Aldehyd gasanalytisch von den übrigen Gasen zu trennen und zu messen wäre zwecklos, da die grössere Menge desselben doch im Elektrolyten gelöst bleibt. Die Entfernung des Aldehyds mit Natriumbisulfitlösung und darauffolgende Absorption der schwefeligen Säure mit Chromsäurelösung geht sehr langsam von statten und war infolge der Löslichkeit von Kohlensäure in der Sulfitlösung ungenau. Schnell und quantitativ hingegen wurde der Aldehyd von einer sehr konzentrierten angesäuerten Merkurinitratlösung aufgenommen. Es entsteht dabei nach K. A. Hofmann (B. B. 31 2213) eine Verbindung von der Formel



die als schwer löslich ausfällt. Zu diesem Zweck wurden 30 g kristallisiertes Merkurinitrat in 50 ccm Wasser gelöst und 5 ccm 20%ige Salpetersäure zugegeben. Um die Absorption von Kohlensäure zu vermeiden, wurde die Waschflüssigkeit zuerst mit Kohlensäure gesättigt. Die Konstanz der Kohlensäurewerte bei den Gasanalysen zeigt, dass sich auf diese Weise sichere Resultate erhalten lassen.

Zur Elektrolyse wurden 30 g der kristallisierten und getrockneten Milchsäure in 30 g Pyridin gelöst. Infolge der verhältnismässig recht guten Leitfähigkeit liess sich mit 30 Volt Spannung eine Stromstärke von 0,2 Amp. erreichen, die während der Dauer des Versuchs auf 0,1 Amp. zurückging. Die Temperatur des Elektrolyten wurde durch

Einstellen in laufendes Wasser auf 25^0 gehalten. Die Resultate der Gasanalysen waren die folgenden:

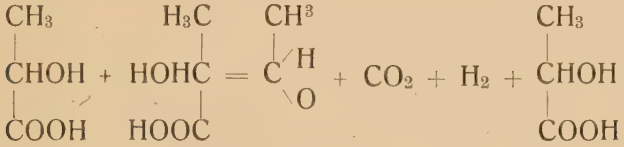
Zeit	CO_2	O_2	CO	H_2	Soll H_2
5^h	38,4	0,4	0,2	60,6	62
7^h	49,4	0,4	0,2	49,9	58
9^h	49,8	0,2	0,2	49,8	56
10^h	52,0	0,2	0,2	47,6	62
12^h	51,8	0,2	—	48,0	52
14^h	50,2	—	—	49,8	52
16^h	50,4	—	—	49,6	52

Auch in diesem Fall war der Elektrolyt nach Beendigung des Versuchs dunkelrot gefärbt und die Kathode mit derselben braunen Masse überzogen. Auf Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung zu einer Probe des Elektrolyten entstand ein sehr schöner Silberspiegel, was auf das Vorhandensein von Aldehyd hinweist. Da möglicherweise aus dem Aldehyd durch Reduktion Aethylalkohol entstanden sein konnte, wurde auch auf diesen geprüft. Zu diesem Zweck wurde der ganze Elektrolyt mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Schwefelsäure angesäuert und noch einmal destilliert. In den ersten Anteilen der jetzt übergehenden Flüssigkeit wurde der Aldehyd mit Silberoxyd zu Essigsäure oxydiert und dann die Jodoformreaktion angestellt. Diese fiel aber negativ aus, so dass mit Sicherheit die Abwesenheit von Alkohol bewiesen ist.

Aus dem Auftreten der braunen Körper lässt sich schliessen, dass auch hier eine Reduktion von Pyridin stattfindet, was durch die Angaben des Knallgasvoltameters bestätigt wird. Diese sind durchgängig etwas höher als die bei den Gasanalysen für Wasserstoff gefundenen Werte. Doch ist der Unterschied geringer, als bei den früher untersuchten Säuren. Dass der zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff mit der Zeit immer geringere Werte annimmt, lässt sich dadurch erklären, dass der braune Körper, der sich an der Kathode niederschlägt, ein Diaphragma bildet, welches Reduktionsprozesse verhindert.

Die Werte für Sauerstoff und Kohlenoxyd sind so gering, dass auf sie bei der Erklärung der elektrolytischen Vorfälle keine weitere Rücksicht zu nehmen ist. Vielleicht ist die Entstehung des Sauerstoffs darauf zurückzuführen, dass in dem angewandten Material immer noch geringe Mengen Wasser enthalten waren. Das Kohlenoxyd dürfte dann infolge einer anodischen Oxydation von Milchsäure gebildet worden sein. Uebrigens verschwinden diese beiden Gase gegen Ende des Versuchs vollständig. Auch ist in keinem Falle ein Gasrest geblieben, Oxydation vom Pyridin also ausgeschlossen.

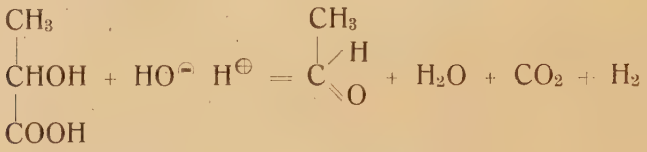
Da die Menge der Kohlensäure fast genau den Wert des Knallgaswasserstoffs erreicht, lässt sich der ganze Vorgang der Milchsäureelektrolyse durch folgende Gleichung ausdrücken:



Es ist dies dasselbe Resultat, wie es auch Kolbe bei der Elektrolyse wässeriger Milchsäure erhielt. Aus zwei Molekülen Milchsäure entsteht je ein Mol Wasserstoff, Kohlensäure, Azetaldehyd und durch Wanderung eines Alkoholwasserstoffs an das nächste Anion, bevor dieses noch Kohlensäure abspaltet, Milchsäure. Dieser Vorgang ist ganz analog der Entstehung des Aethylens bei der Elektrolyse einer Propionsäure-Pyridinlösung. Die Loslösung eines Wasserstoffatoms von einem Anion unter Bildung der beständigen ungesättigten Verbindungen, Aethylen oder in diesem Falle Azetaldehyd, erfordert offenbar einen geringeren Energieaufwand als das Zusammentreten zweier Anionen zu einer längeren Kohlenstoffkette.

Das wichtigste Ergebnis dieser Elektrolysen ist aber, dass die Bildung des Azetaldehyds auch dann stattfindet, wenn die Mitwirkung gleichzeitig abgespaltener Hydroxylionen wegen der Abwesenheit von Wasser ausgeschlossen

ist. Demnach darf die obige Formulierung des Vorgangs ohne weiteres auch auf die Elektrolyse in wässeriger Lösung übertragen werden und es ist nicht nötig, eine Reaktion von Hydroxylion mit dem Anion anzunehmen, im Sinne der von Hofer und Möst (Ann. 323 284) angegebenen Gleichung:



Allerdings lässt sich die vollständige Abwesenheit von Wasser bei der Elektrolyse nicht mit Sicherheit behaupten, da die Milchsäure sehr stark hygroskopisch ist und während des Arbeitens wieder etwas Wasser angezogen haben mag. Doch dürfte diese jedenfalls geringe Menge nicht für die Entstehung des Azetaldehyds verantwortlich gemacht werden. Um aber zu sehen, welchen Einfluss eine grössere Menge von Wasser auf die Elektrolyse ausübt, wurde noch ein Versuch ausgeführt, bei dem 7 g kristallisierte Säure in 30 g Wasser und 20 g Pyridin gelöst und elektrolysiert wurden. Temperatur und Stromstärke waren dieselben wie bei der ersten Elektrolyse, die Spannung betrug 20 Volt. Nach Beendigung des Versuchs war der Elektrolyt trotz ungefähr gleicher Dauer viel dunkler gefärbt als in der wasserfreien Lösung und die Kathode wieder mit einem braunen Ueberzug bedeckt. Die Resultate der Gasanalysen sind in folgender Tabelle enthalten:

Zeit	CO_2	O_2	CO	H_2	Soll H_2
6^h	50,4	0,3	0,1	49,2	60
8^h	51,3	0,4	0,1	48,2	58
11^h	49,6	0,4	—	50,0	78
14^h	47,6	0,4	—	52,0	80

Qualitativ sind das dieselben Ergebnisse wie oben, doch ist der Verbrauch an Wasserstoff zu Reduktionszwecken bedeutend grösser. Dieser Umstand erklärt auch aufs Einfachste die viel intensivere Färbung des Elektro-

lyten, welche hier in ganz auffälliger Weise bemerkt wurde. Abweichend ist auch, dass die Menge des Knallgaswasserstoffes gegenüber der Kohlensäure ständig zunimmt, während sie bei dem ersten Versuch fast genau gleich blieben. Eine passende Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden.

VI. Elektrolyse von Bernsteinsäure-Pyridinlösungen.

Nachdem das Verhalten von Vertretern der Fettsäuren und Oxysäuren bei der Elektrolyse in Pyridinlösung untersucht war, sollte zum Schluss auch noch eine zweibasische Säure auf die gleiche Weise behandelt werden. Zu diesem Zweck wurde die Bernsteinsäure gewählt, und zwar wurden 10 g von dieser Säure vom Schmelzpunkt 184° unter Erwärmung in 40 g Pyridin gelöst und elektrolysiert. Der, wie zu erwarten, geringen Leitfähigkeit wegen musste bei einer Temperatur von ca. 70° gearbeitet werden. Es liess sich so mit einer Spannung von 40 Volt eine Stromstärke von 0,05—0,04 Amp. erreichen. Da die Gasentwicklung eine sehr geringe war, in 2½ Stunhen nur 50 ccm, wurden die folgenden Gasanalysen nur mit 50 ccm ausgeführt und die Resultate auf Prozente umgerechnet. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Zeit	CO_2	C_2H_4	O_2	CO	H_2	Soll H_2	Rest
8h	28,0	3,2	1,2	2,4	54,4	73	10,8
12h	31,4	2,0	1,6	2,0	54,0	70	9,2
16h	32,0	2,8	2,6	2,2	54,6	68	6,4
20h	32,6	3,0	1,0	2,4	54,6	68	6,4

Nach Entfernung des Wasserstoffs durch Verbrennen über Palladiumasbest blieb noch ein Gasrest übrig, der in der Winkler-Pipette vollkommen unverbrennbar war. Es ist deshalb das Defizit sämtlicher Gasbestandteile von 100 als Stickstoff anzusehen. Jedenfalls ist kein Azetylen entstanden, dessen Bildung bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Bourgoin (Bull. Soc. Ch. (2) IX. 301) beobachtet wurde. Der Elektrolyt war am Schluss braunrot gefärbt und zeigte im auffallenden Licht Fluoreszenz. Ein

geringfügiger schwarzer Ueberzug an beiden Elektroden dürfte als Kohlenstoff anzusehen sein, dessen Bildung wenigstens an der Kathode bei der Elektrolyse organischer Säure öfters beobachtet wird.

Da die Elektrolyse von Essigsäure in Piperidin so abnorme Resultate lieferte, wurde auch noch eine Lösung von Bernsteinsäure in Piperidin hergestellt und der Elektrolyse unterworfen. Beim Eintragen von Bernsteinsäure in heisses Piperidin erhält man zunächst am Boden eine Schmelze von Piperidinbernsteinsäure, die sich mit dem überschüssigen Piperidin nicht mischt. Um so aus 9 g Piperidin eine homogene Schmelze zu erhalten, waren ungefähr 4 g Säure nötig. Da das gebildete Salz bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte, wurde versucht, die Schmelze desselben bei 80° zu elektrolysieren. Obwohl die anfängliche Stromstärke 0,1 Amp. bei 40 Volt Spannung etwas höher ist, als bei der Pyridinlösung, musste der Versuch infolge der äusserst geringen Gasentwicklung und des Rückgangs der Stromstärke abgebrochen werden, bevor anzunehmen war, dass der Elektrolyt an den entwickelten Gasen gesättigt sei.

Aus den Resultaten der Gasanalysen bei der Elektrolyse von Bernsteinsäure in Pyridin lässt sich auf den ersten Blick ersehen, dass die Abweichungen von der Theorie ganz bedeutend sind. Es wäre zu erwarten, und trifft auch bei konzentrierten wässerigen Lösungen anfangs zu, dass auf ein Vol. Wasserstoff zwei Vol. Kohlensäure und ein Vol. Aethylen entstehen im Sinne der Gleichung:

$$COOH . CH_2 . CH_2 . COOH = H_2 + 2CO_2 + C_2H_4.$$

Nun ist aber das Verhältnis von Aethylen zu Kohlensäure nicht 1 : 2, sondern 1 :10, also ausserordentlich zu Ungunsten des Aethylens verschoben. Auch zwischen Kohlensäure und Wasserstoff besteht ein grosses Missverhältnis, denn die Menge des letzteren gemessen im Knallgasvoltameter ist ungefähr doppelt so gross als die der Kohlensäure, statt umgekehrt. Dieser Ueberschuss an Wasserstoff weist daraufhin, dass der Hauptsache nach

eine Anhydridbildung stattfindet, wobei freier Sauerstoff entsteht. In der Tat ist der Gehalt der Gase an Sauerstoff und Kohlenoxyd grösser als gewöhnlich. Der grösste Teil des Sauerstoffs wird zur Oxydation von Pyridin verbraucht, was wohl möglich ist, da die Freisetzung des Stickstoffs aus demselben eine ziemliche Menge Sauerstoff erfordert.

Die grossen Unterschiede zwischen den Produkten der Elektrolyse einer wässerigen Succinatlösung und denen einer Lösung von Bernsteinsäure in Pyridin werfen auf die Vorgänge bei der Elektrolyse von Bernsteinsäure und damit auch auf die der anderen Säuren das hellste Licht. Die Entstehung der durch die Gasanalysen festgestellten Körper lässt sich gar nicht anders denken, als durch die Zwischenbildung von Bernsteinsäure-Anhydrid, und zwar muss dieser Vorgang die Hauptreaktion darstellen, denn die Bildung von Aethylen macht nur den vierten Teil der Gesamtmenge der entwickelten Kohlensäure aus. Nun ist in der Tat nichts einfacher, als die Bildung von Bernsteinsäureanhydrid aus dem entladenen Anion. Es genügt infolge der Anwesenheit zweier Carboxylgruppen Abspaltung eines Sauerstoffatoms und Ringschliessung innerhalb eines einzelnen Anions um dies zu erreichen, während bei einbasischen Säuren zwei Anionen zusammentreten müssen. Dieser Prozess findet sicherlich leichter statt, als die Abspaltung zweier Carboxylgruppen aus dem Rest der Bernsteinsäure unter Aethylenbildung. Es ist zu erwarten, dass auch andere zweibasische Säuren in Pyridinlösung ein ganz gleiches Verhalten aufweisen und Produkte liefern, welche sich nur durch die intermediäre Bildung von Anhydrid erklären lassen, doch wurden darüber keine weiteren Versuche angestellt. Der direkte Nachweis von Bernsteinsäureanhydrid neben der freien Säure wurde zwar versucht, doch konnte keine Methode ausfindig gemacht werden, die beiden einander so nahestehenden Körper zu trennen.

Ob auch bei der Elektrolyse in wässeriger Lösung Anhydrid gebildet wird, lässt sich natürlich noch schwerer unterscheiden, da das entstehende Anhydrid sich mit Wasser sofort wieder zu Säure vereinigen wird. Immerhin gibt Kolbe (Ann. 113, 244) an, dass nur bei hoher Stromdichtung und Konzentration der Lösung bedeutende Mengen von Aethylen entwickelt werden, sonst aber Wasserstoff und Sauerstoff die Hauptprodukte bilden. Dieser Umstand weist darauf hin, dass auch hier Anhydrid gebildet wird, nur kann aus der wässerigen Lösung der Sauerstoff entweichen, während er in der Pyridinlösung zum grossen Teil zur Oxydation von Pyridin verbraucht wird.

Die Differenz zwischen Knallgaswasserstoff und dem aus der Säure entwickelten weist darauf hin, dass auch hier ein Reduktionsprozess stattfindet, womit das Auftreten der Braunfärbung des Elektrolyten übereinstimmt.

VII. Elektrolysen von Substitutionsprodukten und Salzen organischer Säuren in Pyridinlösung.

Die wichtigen Einblicke, welche durch die Elektrolysen der Mischungen von organischen Säuren mit Pyridin bezüglich des elektrolytischen Vorganges gewonnen wurden, sollten noch durch Versuche mit Substitutionsprodukten und Metall- bezw. Ammoniumsalzen dieser Säuren erweitert werden. Es sei aber schon von vornherein bemerkt, dass diese Versuche leider entweder an der geringen Löslichkeit der in Betracht kommenden Körper in Pyridin oder der schlechten Leitfähigkeit der Lösung scheiterten, und daher nicht weiter verfolgt wurden. Von den angestellten Bemühungen sollen die folgenden Erwähnung finden. Vergleiche zwischen den Wasserstoffwerten und den aus den Angaben eines Knallgasvoltameters erhaltenen wurden hier nicht angestellt.

Von der Essigsäure ausgehend war es das nächstliegende, Chlorsubstitutionsprodukte dieser Säure zu untersuchen. Das Monochlorderivat kam zunächst nicht in Be-

tracht wegen seiner ausserordentlichen Hygroskopität; dagegen erhält man ein wasserfreies kristallisierendes Produkt, wenn man nach den Angaben von Reitzenstein (Ann. 326, 305) molekulare Mengen von Dichloressigsäure und Pyridin bei Gegenwart von absolutem Alkohol zusammenmischt. In einem Ueberschuss von Pyridin ist dieses Produkt unlöslich, wohl aber in wasserfreiem Alkohol und zwar besitzt eine solche Lösung eine ziemlich gute Leitfähigkeit. Wurde diese alkoholische Lösung bei 20° mit 10 Volt Spannung 0,65 Amp. Stromstärke elektrolysiert, so erhielt man als Durchschnitt der Gasanalysen ungefähr folgende Werte: 18,4% CO_2; 0,2% O_2; 4,4% CO; 72,8% H_2; 4,2% Rest. Es ist dies ein Resultat, welches bezügl. des Wasserstoffwertes soweit von den bei der Azetatelektrolyse erhaltenen abweicht, dass die beiden Vorgänge wohl nicht miteinander verglichen werden können. Ein Grund dafür ist jedenfalls die Anwesenheit des Alkohols.

Ein ähnliches Additionsprodukt mit dem Pyridin bildet auch die Trichloressigsäure, aber auch dies ist nur bei hoher Temperatur in einem Ueberschuss von Pyridin löslich. Bei längerem Erwärmen zerfällt jedoch die Trichloressigsäure in Chloroform und Kohlensäure auch ohne Elektrolyse. So erklären sich die folgenden Resultate, welche als Mittel bei der Elektrolyse einer Trichloressigsäure-Pyridinlösung bei 70° mit 20 Volt Spannung und 0,1 Amp. Stromstärke erhalten wurden: 72% CO_2; 0,8% O_2; 26,1% H_2. Der Ueberschuss an Kohlensäure weist unbedingt auf eine pyrogene Zersetzung hin.

War es auf diesem Wege nicht gelungen, zu brauchbaren Resultaten zu gelangen, so schien es doch für die Erklärung der angestellten Versuche wertvoll, auch eine Aenderung des Kations zu versuchen. Wird nämlich der Wasserstoff der freien Säure durch ein Metall wie Zink oder Kupfer ersetzt, so lässt sich dadurch die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs auf Pyridin ausschliessen. Wie Förster (B. B. 25. 3421) angibt, erhält man

beim Eindampfen einer wässerigen Kupferazetatlösung mit Pyridin wasserfreie grüne Kristalle von der Zusammensetzung: $Cu\ (C_2H_3O_2)_2\ .\ C_5H_5N$.

Uebergiesst man diese mit Pyridin, so entsteht in der Wärme eine dunkelblaue Lösung, welche den Strom sehr schlecht leitet und in der Kälte blaue Kristalle $Cu\ (C_2H_3O_2)_2\ .\ 4C_5H_5N$ ausscheidet. Die Lösung dieser Kristalle in absolutem Alkohol leitet den Strom zwar etwas besser; doch muss bei diesen Versuchen die Anwesenheit von Alkohol vermieden werden. Auch Zink-, Ammonium- und Lithiumazetat sind in reinem Pyridin so wenig löslich, dass Elektrolysen damit nicht ausgeführt werden konnten.

An dieser Stelle verdienen auch Versuche Erwähnung, welche mit Benzoesäure und Zimmtsäure angestellt wurden. Es zeigte sich aber, dass trotz der ziemlich guten Löslichkeit diese Säuren in Pyridin die Leitfähigkeit dieser Lösungen zu gering ist, um eine Elektrolyse zu ermöglichen.

VIII. Elektrolysen von Lösungen in Formamid.

In der Einleitung wurde schon erwähnt, dass auch versucht wurde, eine Lösung von Eisessig in Formamid zu elektrolysieren. Um zu diesem Zweck ein möglichst wasserfreies Material zu erhalten, wurde käufliches Formamid unter 17—18 mm Druck destilliert. Der grösste Teil davon ging bei 107—109° über. Um den Grad seiner Reinheit zu bestimmen, wurde in einer Probe die spezifische Leitfähigkeit gemessen, welche $204\ .\ 10^{-5}$ rec. Ohm betrug. Nach Walden (Z. f. phys. Chem. 46, 119) besitzt Formamid von konstantem Siedepunkt eine spezifische Leitfähigkeit von $230\ .\ 10^{-5}$ rec. Ohm, die sich aber durch sehr sorgfältiges Reinigen und Ausfrieren auf $4{,}7\ .\ 10^{-5}$ rec. Ohm herunterdrücken lässt.

Um zu sehen, ob sich dieses Formamid von konstantem Siedepunkt als ein gegenüber dem elektrischen Strom indifferentes Lösungsmittel verwenden lässt, wurde

zunächst eine Probe davon ohne Zusatz einer organischen Säure der Elektrolyse unterworfen. Es zeigte sich, dass seine Leitfähigkeit gross genug ist, um eine für die Zersetzung genügend grosse Stromstärke zu erhalten.

40 g Formamid wurde in demselben Apparat, der oben verwendet wurde, bei 20^0 mit 30 Volt Spannung und 0,4 Amp. Stromstärke elektrolysiert. Die in Zwischenräumen von 2 Stunden gemachten Gasanalysen ergaben folgende Resultate:

Zeit	CO_2	H_2	Soll H_2	Rest
2^h	32,8	63,5	69,4	3,3
4^h	15,8	81,7	85,3	2,5
6^h	15,4	78,4	93	5,2
8^h	13,0	85,0	90	2,0
10^h	11,2	85,1	92	3,7
12^h	10,6	87,0	100	2,4

Eine zweite Probe, die bei 30^0 mit 30 Volt Spannung und 0,5 Amp. Stromstärke elektrolysiert wurde, gab folgende Resultate:

Zeit	CO_2	H_2	Soll H_2	Rest
1^h	31,6	64,8	70	3,6
3^h	16,4	80,4	82	3,2
7^h	17,2	82,8	83	—
9^h	13,4	86,8	87	—

Bei beiden Elektrolysen waren die entwickelten Gase frei von Sauerstoff, so dass der in der Winklerpipette unverbrennbare Gasrest nicht durch eingedrungene Luft verursacht sein konnte. Ebenso waren Kohlenoxyd und Blausäure die, wie sich später zeigte, bei der Elektrolyse von Essigsäure in Formamid entstehen, nicht vorhanden. Dafür hatte sich während des Versuchs an der Anode ein weisser kristallinischer Körper gebildet. Derselbe entstand auch wenn bei höherer Temperatur elektrolysiert wurde; blieb dann aber zunächst in dem Formamid gelöst und kristallisierte erst nach längerem Stehen des Elektrolyten aus. Die gasanalytischen Resultate blieben dabei, abge-

sehen von einem etwas grösseren Gasrest ungefähr dieselben, wie es bei einer Elektrolyse, die bei 60° mit 30 Volt Spannung 0,6 Amp. Stromstärke ausgeführt wurde, der Fall war.

Zeit	CO_2	H_2	Rest
2h	20,8	72,3	6,9
4h	13,0	78,8	8,2

Der Elektrolyt wurde durch Absaugen von dem weissen Körper befreit. Mit Sulfanilsäure und α Naphtylamin ergab eine Probe keine Reaktion, so dass salpetrige Säure nicht entstanden sein kann.

Der kristallinische weisse Körper, dessen Indentifizierung leider nicht mit Sicherheit gelang, war in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Von Formamid wurde er in der Wärme gelöst, kristallisierte aber nur sehr langsam wieder aus. Am besten liess er sich aus Ammoniak oder verdünnter Schwefelsäure unter mässigem Erwärmen umkristallisieren. Beim Erhitzen mit Natronlauge entwickelte er Ammoniak. Sein Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, da der Körper ohne zu schmelzen beim Erhitzen in einem Proberöhrchen über freier Flamme untersetzt sublimiert.

Nachdem diese Eigenschaften festgestellt waren, wurden die abgesaugten Kristalle mit Wasser und Alkohol gewaschen und zweimal aus Ammoniak umkristallisiert und zunächst über Schwefelsäure getrocknet. Da sich auf diesem Weg Gewichtskonstanz nicht erreichen liess, wurde die Substanz in eine Liebig'sche Ente gefüllt und bei 105° unter gleichzeitigem Durchleiten eines Wasser- und kohlendioxydfreien Luftstromes getrocknet. Ausser Wasser gab die Substanz dabei auch etwas Ammoniak ab, das in verdünnter Salzsäure absorbiert und mit dem Nesslerschen Reagenz nachgewiesen wurde.

Es wurde nun versucht, durch Ausführung einer Verbrennung im offenen Rohr die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln. 0,1072 g Substanz ergaben

0,0339 g Wasser entsprechend 3,62% Wasserstoff und 0,1138 g CO_2 entsprechend 29,63% Kohlenstoff.

Ferner lieferten 0,1120 g Substanz bei 24° und 724 mm Barometerstand 34,2 ccm Stickstoff entsprechend 32,42%. Der Rest kann nur Sauerstoff sein. Seine Menge beträgt 34,33%. — Versucht man aus diesem Resultate das Atomverhältnis auszurechnen, so kommt man zu der Formel $C_4H_6O_4N_4$. Es ist dies die Zusammensetzung des Oxalyldiureids $\begin{matrix} CO\,NH\,CO\,NH_2 \\ | \\ CO\,NH\,CO\,NH_2 \end{matrix}$. Durch Kochen mit Ammoniak müsste sich daraus Oxalsäure gewinnen lassen, was aber bei dem zu untersuchenden Körper nicht der Fall war, so dass es fraglich erscheint, ob er wirklich mit Oxalyldiureid identisch war, obwohl seine physikalischen Eigenschaften darauf hinweisen.

Da dieser Körper die Elemente C, O und N im selben Verhältnis wie das Formamid enthält, aber nur die Hälfte Wasserstoff, kann er — gleichgültig welches seine Konstitution ist — aus dem letzteren nur durch Oxydation entstanden sein. Darauf würde auch der bei den Gasanalysen auftretende Gasrest (N) hinweisen. Dass eine Amidgruppe elektrolytisch Wasserstoff abdissoziiert, dürfte wenig wahrscheinlich sein. Mit der Annahme einer Oxydation stimmt auch das Auftreten von Kohlendioxyd überein, das in diesem Falle nur durch Hinzutreten von Sauerstoff zu einer CO-Gruppe entstehen kann. Die Quelle für den zur Oxydation dienenden Sauerstoff kann der Natur der Sache nach nichts anderes als Wasser sein, dessen Anwesenheit durch die ausserordentliche Hygroskopität des Formamid bedingt ist. Dies erklärt auch die gegenüber absolut reinem Formamid bedeutend erhöhte Leitfähigkeit.

Der dem Sauerstoff entsprechende Wasserstoff wird zum grössten Teil als solcher frei, wie ein Vergleich zwischen der aus dem Formamid und der im Knallgasvoltameter entwickelten Menge zeigt. Doch ist auch hier eine geringere Reduktion anzunehmen, die in erster Linie zur

Bildung von Ammoniak führt. Da aber auch Formamid beim Erhitzen Ammoniak abgibt, so ist der Nachweis desselben in Elektrolyten kein einwandfreier Beweis für seine Bildung.

Um zu prüfen, ob bei grösserem Wasserzusatz Aenderungen im elektrolytischen Vorgang auftreten, wurde Formamid mit einer grösseren Menge Wassers versetzt und elektrolysiert. Es wurde zwar dadurch die Leitfähigkeit etwas erhöht, ohne dass sich die Ergebnisse der Elektrolyse irgendwie geändert hätten.

Obwohl infolge dieser Erfahrungen Formamid als Lösungsmittel für die beabsichtigte Untersuchung nicht mehr in Betracht kommen konnte, wurde wenigstens noch das Verhalten einer Lösung von wasserfreier Essigsäure in Formamid untersucht.

Die Elektrolyse eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen Eisessig und Formamid bei 18° mit 20 Volt Spannung und 0,27 Amp. Stromstärke lieferte bei der Gasanalyse folgende Resultate:

Zeit	CO_2	O_2	CO	H_2	C_2H_6	Rest
2h	40,6	0,4	0,8	50,0	2,9	5,3
4h	41,4	0,6	0,4	49,6	2,3	5,7
6h	41,4	0,4	0,4	48,9	2,3	6,6
8h	40,7	0,3	0,6	48,5	3,4	6,5
10h	36,8	0,2	0,9	52,0	2,4	7,7

Nach siebenstündiger Dauer des Versuchs waren Temperatur, Spannung und Stromstärke auf 75° 30 Volt und 1,1 Amp. erhöht worden, wobei sich zeigte, dass von da ab unter den entwickelten Gasen sich auch Blausäure befand, die zusammen mit der Kohlensäure absorbiert wurden. Die Ausscheidung eines weissen Körpers wurde weder während der Elektrolyse, noch nach längerem Stehen des Elektrolyten bemerkt.

Um die Grösse der Blausäuremenge zu bestimmen, wurde bei einer anderen Elektrolyse, die unter denselben Begingungen stattfand, zuerst aus 300 ccm entwickeltem

Gas Kohlensäure und Blausäure in verdünnter Kalilauge absorbiert und eine Titration mit $n/_{10}$ Silbernitrat vorgenommen. Von den ursprünglichen 300 ccm Gas wurden bei 24° und 725 mm Barometerstand 108,4 ccm in der Kalilauge absorbiert, welche 0,5 ccm $n/_{10}$ $AgNO_3$ verbrauchten, so dass in den 300 ccm Gas nur 2,2 ccm oder 0,7% Cyanwasserstoff enthalten waren. Darauf hin wurden 500 ccm Gas auf dieselbe Weise analysiert. In der Kalilauge wurden 168 ccm absorbiert und diese verbrauchten 1,3 ccm $n/_{10}$ $AgNO_3$, was einem Gehalt an 6,5 ccm oder 1,3% Blausäure entspricht. Demnach spielt die Blausäurebildung bei der Elektrolyse des Eisessigs in Formamid nur eine sehr unbedeutende Rolle.

Dass die Blausäure auf elektrolytischem Wege und nicht nur infolge der höheren Temperatur durch Zersetzung des Formamids entstanden ist, wurde auf folgendem Wege nachgewiesen. Gleiche Teile Eisessig und Formamid wurden zuerst ohne Elektrolyse auf 75° erwärmt, trockener Wasserstoff durchgeleitet und dieser mit Hilfe von Kalilauge von allenfalls gebildetem Cyanwasserstoff befreit. In der Absorptionsflüssigkeit konnte Cyankalium nicht nachgewiesen werden. Wurde aber unter Beibehaltung derselben Versuchsanordnung zugleich elektrolysiert, so zeigte sich nach einiger Zeit, dass Cyankalium gebildet wurde.

Aus der Tabelle über die ausgeführten Gasanalysen lässt sich nur so viel entnehmen, dass durch die gleichzeitige Elektrolyse von Formamid und Eisessig die Mengenverhältnisse, in welchen die entwickelten Gase zu einander stehen, bedeutend verschoben werden. So erklärt sich auch, dass einem auffallend geringen Betrag an Aethan eine grosse Wasserstoffmenge gegenübersteht.

Da eine weitere Aufklärung über den Verlauf der Essigsäureelektrolyse auf diesem Weg nicht zu erwarten war, wurden die Versuche mit Formamid als Lösungsmittel nicht weiter fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Das Ergebnis dieser Arbeit lässt sich kurz folgendermassen zusammenfassen: Bezüglich der qualitativen Zusammensetzung des bei der Elektrolyse einer organischen Säure oder ihrer Salze entwickelten Gasgemisches ist es gleichgültig, ob als Lösungsmittel Wasser, wasserfreie Säure oder Pyridin angewendet wird. Allerdings entsteht in letzterem Falle durch Oxydation von Pyridin meistens auch noch Stickstoff.

Zugunsten der Annahme, dass der freiwerdende oder zur Oxydation von Pyridin verbrauchte Sauerstoff auf die Bildung von Säureanhydrid zurückzuführen sei, sprechen vor allem die bei der Elektrolyse der Ameisensäure und Bernsteinsäure gefundenen Resultate.

Sieht man von dem stattfindenden Verbrauch von Wasserstoff zu Reduktionszwecken ab, so stehen in quantitativer Beziehung meine Resultate denen Hopfgartners sehr nahe. Auch hier tritt besonders bei der Propionsäure die Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs gegenüber der des gesättigten sehr zurück im Gegensatz zum Verlauf dieser Elektrolyse in wässeriger Lösung.

Dass die Milchsäure in Pyridinlösung genau ebenso zerlegt wird, wie in wässeriger Lösung, ist ein weiterer Beweis dafür, dass bei der Formulierung aller dieser Vorgänge die Mitwirkung des Wassers ausser acht gelassen werden darf.

Formamid ist als Lösungsmittel bei der Elektrolyse organischer Säuren nicht zu gebrauchen.